



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316211

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl. C08F 2/22
 C08F 2/00
 C08F 2/30
 C08F 20/44
 C08F236/12
 C08L 9/04

RECEIVED
 JUL 31 2002
 TECHNOLOGY CENTER 1700

(21)Application number : 06-108347 (71)Applicant : TAKEDA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 23.05.1994 (72)Inventor : TSUJI MASAOKI
 GOTO YASUNARI**(54) COPOLYMER LATEX COMPOSITION AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a copolymer latex which is excellent in resistances to oil and chemicals, has a soft hand, and is suitable for a dip-molded article, etc.

CONSTITUTION: A vinyl cyanide monomer (e.g. acrylonitrile) and a conjugated diene (e.g. butadiene) are subjected to emulsion polymn. in the presence of a polyhydroxy compd. An ethylenically unsatd. carboxylic acid [e.g. (meth) acrylic acid] may be added to the polymn. system to stabilize the resulting copolymer latex.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316211

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/22	MBQ			
2/00	MAK			
2/30	MBY			
20/44	MMX	8619-4 J		
236/12	MNY			

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-108347	(71) 出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)5月23日	(72) 発明者	辻 正明 滋賀県草津市南笠町536番地の122
		(72) 発明者	後藤 康徳 兵庫県芦屋市東山町24-35ピィラ山村210号
		(74) 代理人	弁理士 岩田 弘 (外5名)

(54) 【発明の名称】 共重合体ラテックス組成物及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ニトリル-ブタジエン共重合体ラテックスで耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有し、デ IPP 成形加工製品等に好適な共重合体ラテックス及びその製造方法を提供する。

【構成】 単量体成分としてアクリロニトリル等のシアン化ビニル系単量体及びブタジエン等の共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させる。共重合体ラテックスを安定化させるために、さらに(メタ)アクリル酸等のエチレン系不飽和カルボン酸単量体を用いてもよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させることを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項2】ポリヒドロキシ化合物がグリコール類である請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項3】ポリヒドロキシ化合物がプロピレングリコールである請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項4】ポリヒドロキシ化合物を単量体混合物100重量部当たり1～10重量部の範囲で存在させる請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項5】シアン化ビニル系単量体がアクリロニトリルである請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項6】共役ジエン系単量体がブタジエンである請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項7】シアン化ビニル系単量体が単量体混合物100重量部当たり20～45重量部で共役ジエン系単量体が55～80重量部である請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項8】単量体成分としてさらにエチレン系不飽和カルボン酸を用いる請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項9】エチレン系不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル酸である請求項第8項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項10】エチレン系不飽和カルボン酸が単量体混合物100重量部当たり0.1～20重量部である請求項第8項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項11】ポリヒドロキシ化合物を乳化重合開始時に添加する請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項12】ポリヒドロキシ化合物を乳化重合途中に添加する請求項第1項記載の共重合体ラテックスの製造方法。

【請求項13】単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させてなる共重合体ラテックス。

【請求項14】ディップ成形加工用である請求項第13項記載の共重合体ラテックス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はラテックスの製造方法に関し、特に耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有するラテックスフィルムを得ることができる共重合体ラテックスの製造方法に関するものである。詳しくは、例えば手袋等のディップ成形物に利用することができるラテックスに関する。

【0002】

【従来の技術】ニトリルーブタジエン共重合体ラテックス(以下、NBRと略記)は引張強度や伸び特性に優れ、かつ耐油性、耐薬品性に優れたゴムであることから手袋、指サック等のディップ製品に広く用いられている。しかし、一般にアクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物を多く含有するNBRは耐油性、耐薬品性において優れているものの、そのガラス転移温度(Tg)が高くなるため、ソフトな風合いを得ることはできない。一方、NBRの風合いをよくするためにNBR中のブタジエン等の共役ジエン化合物の含有量を多くしたり、或いはNBRと天然ゴムをブレンドしたり、積層化する方法もあるが、耐油性、耐薬品性に乏しくなる。そこで、耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有するNBRラテックスフィルムを得る方法としては、例えば共重合体の分子量とメチルエチルケトン不溶解分を規定する方法(特開平5-247266)等が提案されているが、その風合いはまだ十分であるとは言えず、特に低温時での風合いが悪い傾向にある。従って、耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有するNBRラテックスフィルムを得る方法が要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる要望に応えるためになされたものであって、耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有したフィルムを得ることができるNBRラテックス及びその製造方法を提供することを目的とする。すなわち、本発明は、

(1)単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させることを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法。

(2)ポリヒドロキシ化合物がグリコール類である

(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(3)ポリヒドロキシ化合物がプロピレングリコールである(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(4)ポリヒドロキシ化合物を単量体混合物100重量部当たり1～10重量部の範囲で存在させる(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(5)シアン化ビニル系単量体がアクリロニトリルである(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(6)共役ジエン系単量体がブタジエンである(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(7)シアン化ビニル系単量体が単量体混合物100重量部当たり20～45重量部で共役ジエン系単量体が55～80重量部である(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(8)単量体成分としてさらにエチレン系不飽和カルボン酸を用いる(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(9)エチレン系不飽和カルボン酸が(メタ)アクリル

酸である(8)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(10) エチレン系不飽和カルボン酸が単量体混合物100重量部当たり0.1~20重量部である(8)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(11) ポリヒドロキシ化合物を乳化重合開始時に添加する(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(12) ポリヒドロキシ化合物を乳化重合途中に添加する(1)記載の共重合体ラテックスの製造方法。

(13) 単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に

乳化重合させてなる共重合体ラテックス。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明における共重合体ラテックスは単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させることによって得られる。シアン化ビニル系単量体としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -エチルアクリロニトリルなどが挙げられる。これらのうちアクリロニトリルが好ましい。シアン化ビニル系単量体は単量体混合物100重量部当たり20~45重量部含み、好ましくは30~45重量部含む。シアン化ビニル系単量体が20重量部よりも少ない時は、得られるNBRの耐油性、耐薬品性が不十分なことがある。他方、45重量部を越える時はシアン化ビニル系単量体と共役ジエン系単量体との共重合比の観点から共重合反応は進み難く、シアン化ビニル系単量体のホモポリマーを生成するに至ることがある。共役ジエン系単量体としてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が用いられ、特にブタジエンまたはイソプレンが好ましく用いられる。共役ジエン系単量体は単量体混合物100重量部当たり55~80重量部含み、好ましくは55~70重量部含む。

【0005】本発明においては、ラテックスの安定性を向上させるために単量体成分としてさらにエチレン系不飽和カルボン酸を用いることができる。エチレン系不飽和カルボン酸単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸(無水物)を挙げることができる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。これらのうち特にアクリル酸、メタクリル酸が好ましく用いられる。エチレン系不飽和カルボン酸単量体を用いた場合、使用量としては単量体混合物100重量部当たり0.1~20重量部、好ましくは1~15重量部、さらに好ましくは3~7重量部の範囲が適当である。

【0006】本発明においてはNBRの柔軟性を向上させるために共重合体ラテックス中にポリヒドロキシ化合物を含有させる。ポリヒドロキシ化合物は共重合体ラテ

ックス重合開始時あるいは重合途中に加えることが好ましい。重合途中に加える場合、モノマーの転化率が高ければ高い程、ソフト化の効果は低下することから好ましくは転化率70%までに、さらに好ましくは転化率50%までに加えるのが適当である。ポリヒドロキシ化合物を重合後に加える場合、ソフトな風合いは非常に得難くなる。かかるポリヒドロキシ化合物としては分子量1000以下のポリヒドロキシ化合物が好ましく、例えばアミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、カプリルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、シクロペンタノール、ベンジルアルコール等の一価アルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、ピナコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等の三価アルコール類、エリトリット、ペンタエリトリット、トレイット等の四価アルコール類、ソルビット等の六価アルコール類、蔗糖、その他、ポリエーテルポリオール類、ポリエステルポリオール類等を挙げることができる。これらのうち特にグリコール類が好ましく、さらにはプロピレングリコールが好ましい。ポリヒドロキシ化合物の使用量は単量体混合物100重量部当たり1~10重量部の範囲が好ましく、さらには1~4重量部の範囲が好ましい。

【0007】本発明において用いる共重合体ラテックスは乳化重合によって得ることができる。乳化重合は常法に従って水のような水性媒体中に単量体混合物、乳化剤、重合開始剤及び分子量調整剤等を加えて行われる。乳化剤としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、ジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム等のアニオン性乳化剤、トリメチルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライド等のカチオン性乳化剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル等の非イオン性乳化剤が単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。乳化剤の使用量としては単量体混合物100重量部当たり0.1~10重量部が適当である。

【0008】重合開始剤は特に限定されるものではなく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩やクメンハイドロパーオキシサイド、ベンゾイルパーオキシサイド、イソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド等の有機過酸化物、アゾビスイソプロチロニトリル等のアゾ系開始剤等が用いられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。本発明においては、上記した重合開始剤は、重

亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄等の還元剤と組み合わせるレドックス系重合開始剤としても用いることができる。本発明においてはレドックス系重合開始剤が好ましい。本発明において、重合開始剤の使用量としては単量体混合物100重量部当たり0.01~2重量部が適当である。

【0009】分子量調整剤としてはドデシルメルカプタン、オクチルメルカプタン、デシルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、トリグリコールジメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート等のようなアルキルメルカプタン類、ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲンジスルフィド類、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィド等のチウラムジスルフィド類、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン系化合物、アクロレイン、ターピノーレン、ジペンテン等が用いられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせ用いられる。分子量調整剤の使用量としては単量体100重量部当たり0.01~10重量部の範囲が適当である。

【0010】本発明における乳化重合は通常0~100℃の温度にて、単量体の転化率が95~98%に達するまで行われる。なお、本発明の共重合体ラテックスの重合においては必要に応じてステレン化フェノール類、ヒンダードフェノール類等の老化防止剤、シリコン系、高級アルコール系等の消泡剤、その他、反応停止剤、分散剤などの添加剤を使用してもよい。上記乳化重合は得られるラテックスの粒子径を均一にするために少量のビニル化合物を予め乳化重合させてシードとするシード重合法を行ってもよい。また、単量体成分を一括して重合系に加える一括仕込法のほか、単量体成分を分割して重合系に加えるモノマー分割仕込重合法やモノマー連続添加仕込重合法を用いることもできる。本発明の共重合体ラテックスはディップ成形加工製品、フォームラバー等の成形素材等、広汎な分野において使用可能であるが、ディップ成形加工製品に好適に用いることができる。ディップ成形加工製品は硫黄、加硫促進剤、亜鉛などの加硫剤あるいは老化防止剤、その他、充填剤、増粘剤などが配合されたディップ成形用配合液に型を浸漬し、型の上へラテックスを沈着させた後、ゴム皮膜を形成せしめ、必要に応じて乾燥などの熱処理することにより得られる。

【0011】

【発明の効果】本発明による共重合体ラテックスは、以上のように、単量体成分としてシアン化ビニル系単量体及び共役ジエン系単量体をポリヒドロキシ化合物の存在下に乳化重合させることを特徴とする共重合体ラテックスの製造方法であって、耐油性、耐薬品性に優れかつソフトな風合いを有するNBRフィルムを形成することから、例えば手袋、指サック等のディップ製品などに利用することができる。

【0012】

10 【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例中の重量部はとくに断りのない限り単量体混合物100重量部に対する重量基準である。

【0013】

20 【実施例1~9】温度計及び攪拌機を備えたオートクレーブにドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム3重量部、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物0.8重量部、シード重合体2重量部、〔表1〕実施例1~9に示す所定量のポリヒドロキシ化合物を脱イオン水100重量部と共に仕込み、攪拌下に溶解させる。これにメタクリル酸あるいはアクリル酸5重量部（ただし、〔表1〕実施例6では8重量部）、〔表1〕実施例1~9に示した所定量のアクリロニトリル及びブタジエン、更にt-ドデシルメルカプタン0.3重量部を加え10℃の温度にて、硫酸第一鉄系還元剤の存在下、クメンヒドロパーオキシド0.1重量部を加えて反応させて、共重合体ラテックスを得た。反応終了後、共重合体ラテックスを濃縮して、固形分40%に調整した。

【0014】

30 【比較例1~2】比較例として、実施例記載の共重合体ラテックス製造方法においてポリヒドロキシ化合物を全く使用していない共重合体ラテックス（比較例1）、ブロピレングリコール2重量部を重合終了後、攪拌下に添加した共重合体ラテックス（比較例2）を示した。共重合体ラテックスの単量体組成及び使用したポリヒドロキシ化合物、さらに単量体の重合率、平均粒子径、凝集物生成量を〔表1〕に示す。なお、平均粒子径は25℃温度下、コールターカウンターをもちいて光散乱法により求めた。また、凝集物生成量は重合終了後、得られた共重合体ラテックス（WEI）100gを100メッシュ金網で濾過し、金網上に残った凝集物の量を測った。

【0015】

【表1】

	実 施 例									比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
単量体組成											
アクリロニトリル	36	39	36	36	36	35	26	36	36	36	36
ブタジエン	59	56	59	59	59	57	69	59	59	59	59
メタクリル酸	5	5	5	5		8	5	5	5	5	5
アクリル酸					5						
ポリヒドロキシ化合物											
エチレングリコール								2			
プロピレングリコール	2	2	4	6	2	2	2				2*
ジプロピレングリコール									2		
ラテックス											
重合率 (%)	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96
平均粒子径 (nm)	120	115	117	116	120	117	116	120	120	114	115
凝集物生成量 (10 ⁻³ g)	20	15	20	20	17	15	15	18	20	15	17

(*: 重合後、攪拌下添加)

【0016】重合後の凝集物生成量は重合安定性の指標となり、実施例1～9及び比較例1～2いずれの場合も非常に少なかった。したがって、ポリヒドロキシ化合物の使用は重合安定性を低下させないことがわかる。

【0017】

【試験例】次に、このようにして得られたそれぞれの共重合体ラテックスを下記した重量部数割合にて配合したフィルムを作り、120°C×30分熱処理したフィルムで耐油性、耐薬品性及び風合いの指標となる引張強度(300%モジュラス)試験をした。ここで、300%モジュラスの値が小さいほどフィルムの風合いはソフトであることを示す。

ゴムラテックス(DRY) 100.0部

ZnO 3.0部

S 1.0部

BZ 0.25部 (BZ: ZnBDC; ジ-n-ブチルジチオカル*

*バシ酸亜鉛)

【0018】耐油性試験は、上記の方法にて熱処理を施したフィルムを灯油及びガソリンに40時間浸漬させた後、下記式により求めた面積膨潤率にて評価した。また、耐薬品性試験は上記の方法にて熱処理を施したフィルムを20%NaOH及び20%H₂SO₄に40時間浸漬させた後、耐油性試験と同じく下記式により求めた面積膨潤率にて評価した。ここで、面積膨潤率の数値が小さいほど、耐油性及び耐薬品性に優れることを示す。

$$\text{面積膨潤率 (\%)} = (A - A_0) / A_0 \times 100$$

A₀: 浸漬前のフィルムの面積、A: 浸漬40時間後のフィルムの面積

30 耐油性、耐薬品性試験及び引張強度(300%モジュラス)試験の結果を〔表2〕に示す。

【0019】

【表2】

評価項目	実 施 例									比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
耐油性											
灯油 (%)	5	3	5	5	6	6	20	5	11	5	5
ガソリン (%)	15	12	15	15	17	16	38	15	20	15	16
耐薬品性											
20%NaOH (%)	4	3	4	5	5	4	13	4	8	4	5
20%H ₂ SO ₄ (%)	3	3	4	4	4	4	11	3	7	4	5
風合い											
300%モジュラス (kg/cm ²)	18	21	16	15	17	23	9	25	16	32	27

【0020】比較例1は耐油性、耐薬品性には優れているものの、ポリヒドロキシ化合物を全く使用していない

ため風合いが硬くなることわかる。比較例2はプロピレングリコールを重合終了後、攪拌下に添加した共重合

体ラテックスであって、重合開始時あるいは重合途中にポリヒドロキシ化合物を加えた場合に比較して風合いが硬くなることがわかる。これに対して本発明のラテック

スは耐油性、耐薬品性に優れ、かつソフトな風合いを有することがわかる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C08L 9/04

識別記号

LAY

庁内整理番号

F I

技術表示箇所